

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-068447

(43)Date of publication of application : 25.03.1991

---

(51)Int.Cl.

B01J 23/34  
C07B 43/06  
C07C231/06

---

(21)Application number : 01-203790

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 08.08.1989

(72)Inventor : EBATA HIDEJI  
HIRAYAMA HIROYUKI  
HIGUCHI HIROBUMI  
KIDA KOICHI

---

## (54) PRODUCTION OF NITRILE HYDRATION CATALYST

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain modified manganese dioxide for a catalyst having high activity and a long service life by bringing a permanganate and a divalent manganese compd. as starting materials into a reaction in an acidic aq. soln. at 60–150°C.

**CONSTITUTION:** A permanganate such as lithium permanganate or sodium permanganate and a divalent manganese compd. are brought into a reaction in an acidic aq. soln. at 60–150°C to obtain desired modified manganese dioxide. The proper molar ratio of the permanganate to the divalent manganese compd. is 1–5, both the compds. are preferably used in the form of aq. solns. and the concn. of each of the solns. is made higher within the range in which no trouble is caused. In the case where an aq. potassium permanganate soln. is used as the permanganate, the pref. concn. is 0.5–3mol/l. In the case where an aq. manganese sulfate soln. is used as the divalent manganese compd., the pref. concn. is 2–4mol/l. Sulfuric acid is suitable for use as the acid of the acidic aq. soln. and is used in 0.1–2.0 molar ratio to the permanganate.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (J.P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-68447

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

B 01 J 23/34  
C 07 B 43/06  
C 07 C 231/06

識別記号

Z

庁内整理番号

8017-4G

7106-4H

⑭ 公開 平成3年(1991)3月25日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ニトリル水和触媒の製造方法

⑯ 特 願 平1-203790

⑰ 出 願 平1(1989)8月8日

⑱ 発 明 者	江 端 秀 司	新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内
⑲ 発 明 者	平 山 浩 幸	新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内
⑲ 発 明 者	樋 口 博 文	新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内
⑲ 発 明 者	木 田 紘 一	新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内
⑳ 出 願 人	三菱瓦斯化学株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
㉑ 代 理 人	弁理士 小堀 貞文	

明 細 書

1. 発明の名称

ニトリル水和触媒の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 過マンガン酸塩と2価のマンガン化合物からニトリル水和触媒用の二酸化マンガンを製造する方法において、酸性水溶液中にて温度60℃乃至150℃で反応させることを特徴とする変性二酸化マンガンの製造方法。

(2) 過マンガン酸塩の2価のマンガン化合物に対するモル比が1～5である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 過マンガン酸塩が過マンガン酸カリウムの水溶液であり、同水溶液の濃度が0.5モル/ℓ～3モル/ℓである特許請求の範囲第1項、第2項記載の方法。

(4) 2価のマンガン化合物が硫酸マンガンの水溶液であり、同水溶液の濃度が2モル/ℓ～4モル/ℓである特許請求の範囲第1項、第2項記

載の方法。

(5) 酸性水溶液の酸が硫酸であり、過マンガン酸塩に対するモル比が0.1～2.0である特許請求の範囲第1項、第2項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、触媒用の二酸化マンガンの製造方法に関する。更に詳しくは、ニトリルの液相水和反応において高活性な触媒作用を有する二酸化マンガンを製造する方法に関する。

(従来技術とその課題点)

ニトリルから対応するアミドを合成する反応は、例えばアクリロニトリルからのアクリルアミドの製造やアセトンシアンヒドリンからαヒドロキシイソ酪酸アミドを経由するメタクリル酸メチルの製造等に適用することができるものであり、ニトリルから対応するアミドの合成反応における優れた触媒の開発は、工業的に極めて大きい意義をもつものである。

ニトリルの水和反応によるアミド合成用の触

媒として二酸化マンガンを使用することは、既に公知であり、種々の調製法が提案されている。例えば、西ドイツ特許第1593320号では、過剰の水酸化ナトリウムとから、硫酸マンガンと当量の過マンガン酸カリウム存在下、温度80℃において、二酸化マンガンを調製している。又、米国特許第4018829号では、アセトンシアンヒドリンの水和反応においてδ-型二酸化マンガンを触媒として適していることが開示されている。このδ-型二酸化マンガンは、Z. Anorg. Allg. Chem., 309 巻 (1961 年) 10~14頁の記載のように、中性からアルカリ性の領域において、温度20~100℃にて7価のマンガン化合物を還元して製造されるものである。更に又、ニトリルからのアミド化合物の製造法としては、特開昭63-57534号では、過マンガン酸カリウムと硫酸マンガンから調製した二酸化マンガんに亜鉛を含有させて触媒とする方法、及び特開昭63-57535号では、過マンガン酸カリウムのアルカリ

即ち本発明は、過マンガン酸塩と2価のマンガン化合物から二酸化マンガンを製造する方法において、過マンガン酸塩と2価のマンガン化合物とのモル比を1~5とし、酸性水溶液中において反応温度60℃~150℃の範囲で反応させることを特徴とするニトリル水和反応用の変性二酸化マンガ触媒の製造方法である。

以下に、本発明の方法を詳しく説明する。

ニトリルの水和反応に対して二酸化マンガが使用されることは既に述べたが、二酸化マンガは、一般に組成的には $MnO_{1.7} \sim MnO_2$ の間にあるマンガン酸化物であり、又結晶構造としてはα、β、γ、δ、ε等が知られており、各相間の転移や結晶化度の変化等が起こることから、その構造は極めて複雑且つ多種多様である。二酸化マンガは、天然にも存在するが、触媒として使用する場合には、二価のマンガ化合物の酸化や七価の過マンガン酸塩の還元により調製される。

本発明は、酸性水溶液中において過剰の七価

水溶液を塩酸で還元した二酸化マンガを触媒にする方法が開示されている。

しかしながら、これら公知の方法で調製した二酸化マンガは、そのままニトリルの水和反応の触媒に使用しても、満足できる目的アミドの収率が得られないこと、活性が充分でなく触媒使用量が高むこと、及び繰り返し使用において触媒活性が急激に低下すること等の問題があり、未だ実用化されていないのが現状である。  
(課題点を解決するための手段)

本発明は、上述の如き欠点を解決したものであり、過マンガン酸塩と2価のマンガ化合物からニトリル水和反応用の二酸化マンガ触媒を調製する為の条件を鋭意検討した結果、酸性水溶液中において、過マンガン酸塩と2価のマンガ化合物から、所定の組成範囲及び温度条件で調製した変性二酸化マンガが、ニトリルの水和反応に対して、極めて高い触媒活性を示し、且つ触媒寿命も長いことを見出し、本発明を完成させるに至った。

の過マンガン酸塩と二価のマンガ化合物とから変性二酸化マンガを調製する方法である。

一般に過マンガン酸塩水溶液は、その液性、特にpHによって反応性が異なる。

強アルカリ性では、①式の反応にて酸素を放出して6価のマンガ酸になる。



中性又は酸性では、②式の反応にて徐々に分解し、酸素を放出して二酸化マンガになる。



又、一般に過マンガン酸塩水溶液の酸化還元反応は、酸性下では③式の反応、中性乃至アルカリ性下では④式の反応に従い、



又酸性下では、更に⑤式の反応によって二酸化マンガを生成する(Guyard反応)。



従って、酸性の水溶液中では、過剰量の過マンガン酸塩と2価のマンガ化合物とから②式、③式、及び⑤式の反応によって二酸化マンガ

を製造することができる。

本発明の方法で云う「過マンガン酸塩」とは、過マンガン酸リチウム、過マンガン酸ナトリウム、及び過マンガン酸カリウムから選ばれる1種又は2種以上のものである。又、「2価のマンガン化合物」とは、硫酸マンガン、硝酸マンガン、及び塩化マンガンから選ばれる1種又は2種以上のものである。

本発明での反応温度は、60～150℃、好ましくは70～130℃の範囲である。これより低い温度では反応速度が小さくなり、又これより高い温度では生成した変性二酸化マンガンの触媒としての活性が低下する。

本発明における過マンガン酸塩と2価のマンガン化合物とのモル比は、1～5、好ましくは1.2～3の範囲である。又、過マンガン酸塩と2価のマンガン化合物は、水溶液の形で用いられ、共に溶解度の範囲内、或いは攪拌操作上に支障のない範囲内で高濃度であることが望ましい。例えば、過マンガン酸塩が過マンガン

酸カリウムの水溶液の場合には、該水溶液の濃度は1～3モル/lが好ましく、又2価のマンガン化合物が硫酸マンガンの水溶液の場合には、該水溶液の濃度は2～4モル/lが好ましい。

本発明における酸性水溶液中の酸は、硫酸が使用され、特に硫酸が好適である。その使用量は、過マンガン酸塩に対するモル比が0.1～2、好ましくは0.2～1の範囲である。

本発明においては、上記の如く調製した変性二酸化マンガンを、分離した後、打錠成型又は押出し成形して固定床用の触媒として、或いは粉体のままスラリー触媒として、回分式や流通式反応装置に適用してニトリルの水和反応に使用する。

#### (発明の効果)

本発明の方法によれば、過マンガン酸塩と2価のマンガン化合物から二酸化マンガンを製造する方法において、酸性水溶液中、温度60～150℃、過マンガン酸塩と2価のマンガン化合物とのモル比が1～5の範囲なる条件で調製

した変性二酸化マンガンは、ニトリルの水和反応の触媒として、高活性で長寿命なる触媒性能を発現し得るものであり、その工業的な意義は極めて大きいものである。

#### (実施例)

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。尚、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

##### 実施例1

- 触媒調製：過マンガン酸カリウム66.4g (0.42モル)を水250mlに溶解した液に、30重量%の硫酸マンガン水溶液141g (0.28モル)と濃硫酸23.9gとの混合液を、温度70℃にて可及的速やかに注加し反応させた。生成した沈殿を90℃で3時間攪拌した後、濾過し、水500mlで3回洗浄してから110℃にて一晩乾燥した。黒色の塊状二酸化マンガン65.9gを得た。
- 水和反応：上記で得た二酸化マンガンを破碎して10～20メッシュに揃えたもの3.3gを

ジャケット付、内径10mmφのガラス管に充填した。ジャケットには60℃の温水を流し、アセトンシアンヒドリン20g、水60g、アセトン20gの割合で混合した原料溶液を流速5g/hrで反応管に通した。

5時間後の反応液組成を高速液体クロマトグラフィーで分析した結果、α-ヒドロキシソ酪酸アミド23wt%、アセトンシアンヒドリン0.1wt%、アセトン21.0%、ホルムアミド0.4wt%であった。これはα-ヒドロキシソ酪酸アミド収率95% (原料アセトンシアンヒドリン基準)に相当する。

このまま反応を更に継続した。一週間後に再度反応液組成を分析した結果、α-ヒドロキシソ酪酸アミド収率は95%であった。

##### 比較例1

- 触媒調製：過マンガン酸カリウム19.2g (0.12モル)を水120mlに溶解した液に、硫酸マンガン4～6水和物22.2g (0.10～0.086モル)と水酸化カリウム6.7gとを水

30 mlに溶解した液を、温度70℃にて可及的速やかに注加して反応させた。生成した沈殿を70℃で3時間攪拌後濾過し、水200 mlで3回洗浄してから110℃で一晩乾燥した。

茶色の塊状二酸化マンガンを23.8 g得た。

○水和反応：上記で調製した触媒3.5 gを用い実施例1と同様にして水和反応を実施した。

その結果、反応5時間後、及び一週間後のα-ヒドロキシソルホン酸アミド収率は、それぞれ74%、及び41%であった。

#### 比較例2

○触媒調製：過マンガン酸カリウム19 g (0.12モル)を水200 mlに溶解した液に硫酸マンガンを4～6水和物22.2 g (0.1～0.086モル)と濃硫酸10.2 gとを水60 mlに溶解した液を、温度50℃にて10分間注加し反応させた。生成した沈殿を50℃で10時間攪拌後濾過し、水200 mlで3回洗浄してから110℃で一晩乾燥した。茶色の塊状二酸化マンガンを23.1 g得た。

#### 実施例2

○触媒調製：過マンガン酸ナトリウム12.8 gを水140 mlに溶解し、濃硫酸2.5 gを添加した。同溶液に、硫酸マンガンを4～6水和物22.2 gを水30 mlに溶解したものを、温度70℃にて注加し反応させた後、80℃で3時間攪拌した。室温まで冷却し濾過した後、水200 mlで3回洗浄してから110℃で一晩乾燥し、黒色の塊状二酸化マンガンを22.5 g得た。

○水和反応：上記で調製した触媒3.5 gを用いアセトンシアンヒドリンをメチルエチルケトンシアンヒドリンに、アセトンをメチルエチルケトンに替えた以外は、実施例1と同様に水和反応を実施した。その結果、反応5時間後、及び一週間後の2-ヒドロキシ-2-メチルソルホン酸アミド収率は、それぞれ85%、及び88%であった。

#### 実施例3～5

原料、反応温度、及び原料供給速度を変えた

○水和反応：上記で調製した触媒3.4 gを用い実施例1と同様にして水和反応を実施した。

その結果、反応5時間後、及び一週間後のα-ヒドロキシソルホン酸アミド収率は、それぞれ58%、及び11%であった。

#### 比較例3

○触媒調製：過マンガン酸カリウム12.6 g (0.08モル)を水120 mlに溶解した液に、硫酸マンガンを4～6水和物22.2 g (0.10～0.086モル)と濃硫酸2.5 gとを水30 mlに溶解した液を、温度70℃で可及的速やかに注加し反応させた。得られた沈殿を70℃で3時間攪拌後濾過し水200 mlで3回洗浄してから110℃で一晩乾燥した。

黒色の塊状二酸化マンガンを18.4 g得た。

○水和反応：上記で調製した触媒3.5 gを用い実施例1と同様にして水和反応を実施した。

その結果、反応5時間後、及び一週間後のα-ヒドロキシソルホン酸アミド収率は、それぞれ94%、及び62%であった。

他は、実施例1と同様にして水和反応を実施した。反応液の分析はガスクロマトグラフィーによって行った。結果を表1に示す。

実施例	3	4	5
ニトリル	アセトニトリル	アクリロニトリル	ベンゾニトリル
反応温度℃	60	75	75
原料供給速度 (g/hr)	5.6	2.3	1.5
アミド収率			
5時間後	94%	87%	85%
1週間後	92%	84%	82%

原料組成：ニトリル 20wt%、H<sub>2</sub>O 80wt%

アミド収率：ニトリル基準 mol%

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第2部門第1区分  
【発行日】平成9年(1997)5月13日

【公開番号】特開平3-68447  
【公開日】平成3年(1991)3月25日  
【年通号数】公開特許公報3-685  
【出願番号】特願平1-203790  
【国際特許分類第6版】

B01J 23/34

C07B 43/06

C07C 231/06

【F I】

B01J 23/34 Z 9538-4D

C07B 43/06

C07C 231/06 9547-4H

手続補正書

平成8年8月2日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成1年 特許願 第203790号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 (〒100)東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

名称 (446) 三菱瓦斯化学株式会社

代表者 大 平 晃

(電話番号 03-3283-5121)



3. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

4. 補正の内容

明細書をつぎのとおり補正する。

- (1) 第3頁第15行目 「ニトリル」を削除し「アセトンシアンヒドリン」を挿入する。

方 式  
密 査